



## CINÉTICA DE CLORACIÓN DEL $\text{RuO}_2$ CON $\text{Cl}_2$ GASEOSO ENTRE 725°C Y 850°C

Cristina N. Guibaldo <sup>1\*</sup>, Georgina De Micco <sup>1,2</sup> y Ana E. Bohé <sup>1-3</sup>

- (1) Departamento de Fisicoquímica y Control de Calidad, Complejo Tecnológico Pilcaniyeu, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av Bustillo 9500, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina
- (2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.
- (3) Universidad Nacional del Comahue, Centro Regional Universitario Bariloche.

\* e-mail de autor de correspondencia: [crisguibaldo@cab.cnea.gov.ar](mailto:crisguibaldo@cab.cnea.gov.ar)

### RESUMEN

Empleando métodos de separación basados en la cloración selectiva es posible separar elementos valiosos, tales como metales y tierras raras, a partir de minerales y/o residuos sólidos. En el presente trabajo se estudia la reacción de cloración del óxido de rutenio. Este elemento se encuentra entre los productos de fisión nuclear y también forma parte de los llamados residuos electrónicos y de numerosos catalizadores en la industria química. El estudio de la reacción de cloración del óxido de rutenio permitirá analizar en qué condiciones es posible aplicar cloración gaseosa para la recuperación de rutenio. En la literatura no se encuentran estudios sistemáticos sobre la cinética o mecanismo químico de cloración del óxido de rutenio. En el presente estudio, se realizó un análisis termodinámico de las posibles vías de reacción, se identificaron los productos por técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX) se establecieron las condiciones experimentales adecuadas para la obtención de  $\alpha\text{-RuCl}_3$  estable por cloración de  $\text{RuO}_2$  y posterior calentamiento en  $\text{Cl}_2$ . Se determinó la temperatura de inicio de la reacción de cloración en 710°C observándose pérdida de masa debido a la formación de cloruros volátiles. Se analizaron los efectos del caudal gaseoso, la geometría del crisol y la masa de muestra sobre la cinética de la reacción, con el objeto de establecer las condiciones experimentales correspondientes a control químico de reacción. Se estudió el efecto de la temperatura y se determinó la energía de activación aparente de  $173 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para la reacción de cloración.

### ABSTRACT

Employing methods of separation based on selective chlorination is possible to separate valuable components, such as metals and rare earths, from ore and / or solid waste. In this paper we study the chlorination reaction of ruthenium oxide. This element is among the products of nuclear fission, also part of the electronic waste and numerous catalysts in the chemical industry. The study of the chlorination reaction of ruthenium oxide will allow to analyze in which conditions is possible to apply gaseous chlorination to ruthenium recovery. No systematic studies on the kinetics and chemical mechanism of ruthenium oxide chlorination are available in the literature. In the present study, we performed a thermodynamic analysis of possible reaction pathways, the reaction products were identified by electron microscopy techniques (SEM) and X-ray Diffraction (XRD), the experimental conditions for obtaining stable  $\alpha\text{-RuCl}_3$  by  $\text{RuO}_2$  chlorination and subsequent heating in  $\text{Cl}_2$  were established. The starting temperature for the chlorination was determined at 710°C. The observed mass loss is due to the formation of volatile products. We analyzed the effects of gas flow rate, the crucible geometry, and the sample mass on the kinetics of the reaction, in order to establish the corresponding experimental reaction conditions for chemical kinetic control. The effect of temperature was analyzed and an apparent activation energy of  $173 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  was obtained for the chlorination reaction.



## INTRODUCCIÓN

El rápido crecimiento demográfico y la concentración urbana, el aumento de la actividad industrial y de consumo, especialmente en los países en desarrollo, contribuyen al grave problema de la generación de residuos sólidos. El mal manejo de los desechos afecta directamente a la degradación del medio ambiente y al deterioro de la salud pública. Por esa razón, es importante desarrollar estrategias para minimizar estos efectos negativos y recuperar elementos valiosos contenidos en los residuos, de manera que puedan volver a reinsertarse correctamente en el ciclo de consumo.

El rutenio pertenece a los metales del grupo del platino, es un metal precioso, poco abundante y de alto costo, tiene numerosos usos industriales en electrónica, química y metalurgia [1-3]. El  $\text{RuO}_2$  se utiliza como material en catalizadores para producción de  $\text{Cl}_2$  de acuerdo con la reacción de Deacon [4], en electrocatálisis se utiliza industrialmente para recubrimiento de ánodos de titanio para generación de cloro en celdas electrolíticas de  $\text{NaCl}$  [5,6]. Especialmente en los últimos años, la gama de aplicaciones se ha expandido rápidamente. Las recientes aplicaciones incluyen películas delgadas de  $\text{RuO}_2$  utilizadas como material de electrodo en tecnologías de memoria avanzada [7], y supercapacitores de estado sólido para el almacenamiento de energía [8], entre otras.

El cloruro de rutenio es un compuesto en capas, posee interesantes propiedades fundamentales y es de creciente importancia en ciencias químicas y de superficies. Se utiliza en catálisis para la oxidación de grupos funcionales en síntesis orgánica [9] y en materiales nanocompuestos híbridos [10,11].

Una posible metodología que podría ser empleada para recuperar rutenio a partir de los residuos generados en las aplicaciones

antes mencionadas y producir cloruro de rutenio es la cloración por vía seca. Para el diseño de un proceso de recuperación de este tipo, es necesario conocer la cinética y el mecanismo de las reacciones de cloración implicadas en el proceso de interés, una de ellas es la cloración de  $\text{RuO}_2$ .

La interacción fisicoquímica a nivel superficial entre  $\text{RuO}_2\text{-HCl}$  y  $\text{RuO}_2\text{-Cl}_2$  a 623K ha sido investigada en estudios de caracterización de catalizadores. Estos autores reportan la formación de oxicluros estables  $\text{RuO}_2\text{-xCl}_x$  sólo a nivel superficial [2,12].

No se dispone de información acerca de los parámetros cinéticos fundamentales y los mecanismos de reacción correspondientes a la cloración masiva de  $\text{RuO}_2$  con cloro gaseoso. El presente trabajo avanza en estos aspectos desconocidos hasta el momento.

## METODOLOGIA

Se emplearon los gases Ar 99,99% de pureza (AGA, Buenos Aires, Argentina) y  $\text{Cl}_2$  99,8% de pureza (INDUPA, Buenos Aires, Argentina). Como reactivo inicial se usó  $\text{RuO}_2$  en polvo 99,9% de pureza (Sigma-Aldrich, Co., USA). Se determinó un área BET del polvo de  $\text{RuO}_2$  de  $9,8 \text{ m}^2/\text{g}$  con un analizador ASAP 2020 de Micromeritics.

Los materiales se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX, Bruker D8 Advance), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM 515, Philips Electronic Instruments) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDAX Genesis 2000).

Las reacciones de cloración isotérmicas y no isotérmicas se llevaron a cabo en una balanza termogravimétrica (TGA) acondicionada para trabajar en atmósfera corrosiva. La misma consiste en una electrobalanza, una línea de gases y un sistema de adquisición. Dicho sistema se

construyó en base a una electrobalanza Cahn 2000. La electrobalanza tiene una sensibilidad de 0,1  $\mu\text{g}$  y taras mecánica y eléctrica de 1 g y 100 mg, respectivamente. La muestra fue colocada en un crisol de cuarzo que cuelga de un hilo de cuarzo sujeto a uno de los brazos de la balanza. La tara mecánica cuelga del otro brazo de la balanza. Un tubo de cuarzo vertical conduce los gases hacia la muestra. La temperatura de la muestra se mide empleando una termocupla de Pt-Pt(10% Rh) encapsulada en cuarzo, la cual está ubicada 5 mm debajo del crisol. Este sistema experimental tiene una sensibilidad de  $\pm 5 \mu\text{g}$  operando a 1223 K (950°C) con un caudal de 8 L.h<sup>-1</sup>.

Tres tamaños de crisoles fueron diseñados para estudiar la transferencia de masa en fase gaseosa del cloro a la muestra sólida, ellos consisten en crisoles de cuarzo con diferentes alturas de pared (0,9; 3,1 y 6,2 mm), en adelante se identifican como crisol bajo, medio y alto respectivamente.

Se utilizaron muestras de RuO<sub>2</sub> de entre 0,5 a 5 mg. Para realizar los ensayos no isotérmicos, se iniciaron los calentamientos al introducir el flujo de cloro. La rampa de calentamiento utilizada fue de 205 K.h<sup>-1</sup>. Para los experimentos isotérmicos, las muestras fueron calentadas en Ar durante una hora hasta la temperatura de reacción, luego se inyectó el flujo de cloro en el reactor. Este procedimiento fue empleado para analizar la influencia de la velocidad de flujo gaseoso, la masa inicial de muestra, el tipo de crisol, y la temperatura en la velocidad de reacción.

Para describir matemáticamente la velocidad de una reacción heterogénea sólido-gas se utiliza la hipótesis de variables separables según [13]:

$$\text{Rate} = \frac{d\alpha}{dt} = F(\alpha) \cdot K(T) \cdot F(P_{\text{Cl}_2}) \quad (1)$$

Donde  $\alpha$  es el grado de avance de la reacción definido como el cociente entre el cambio de masa y la masa inicial:  $(m_0 - m)/m_0$ .  $F(\alpha)$  es una función que describe la evolución geométrica del sólido durante la reacción,  $K(T)$  corresponde a la dependencia con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius y  $F(P_{\text{Cl}_2})$  expresa la dependencia con la presión parcial de cloro.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Caracterización del reactivo RuO<sub>2</sub>

El óxido de rutenio (IV) es negro azulado y presenta la estructura cristalina de rutilo [1]. Se obtuvieron las imágenes de SEM que se muestran en la Figura 1, donde puede observarse que el tamaño de grano es del orden de los nanómetros.

La Figura 2 muestra el difractograma de una muestra de RuO<sub>2</sub>, los picos concuerdan con la referencia patrón mostrada en la misma Figura 2.

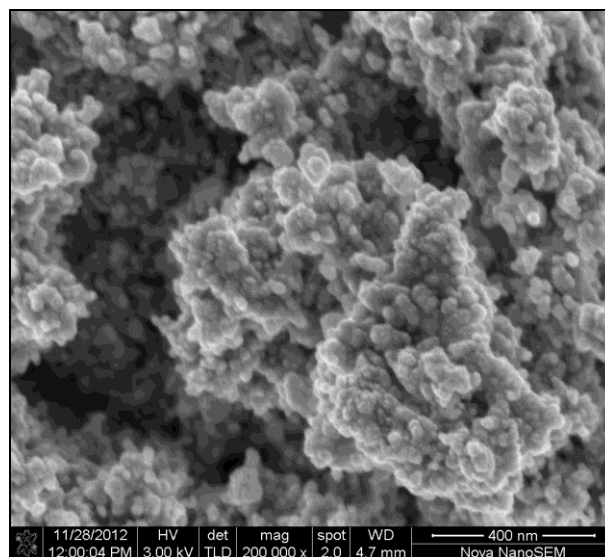
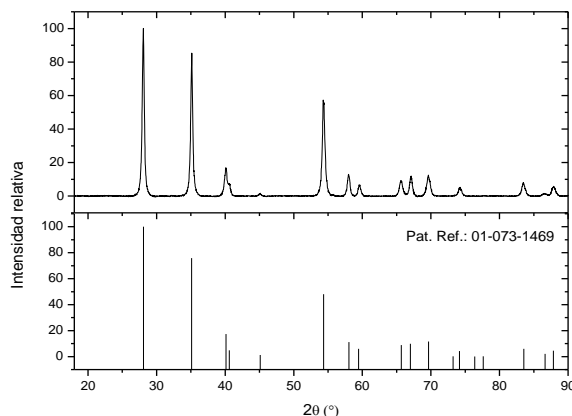


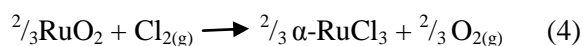
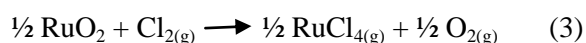
Figura 1. Imágenes de SEM del reactivo RuO<sub>2</sub>.



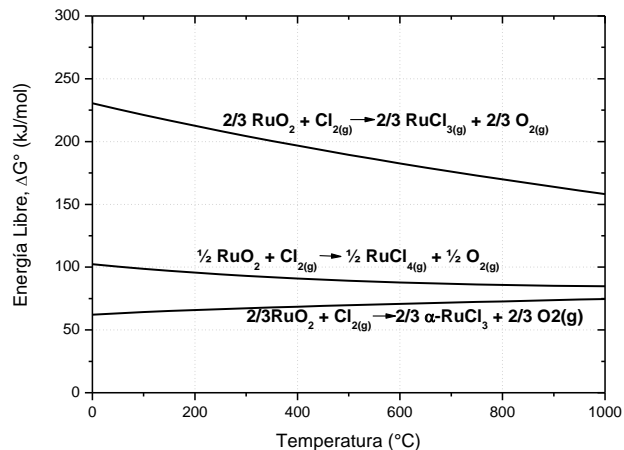
**Figura 2.** DRX del reactivo RuO<sub>2</sub>.

### Análisis termodinámico

Con el programa HSC Chemistry 6.12 se analizó la factibilidad termodinámica de diferentes reacciones entre el RuO<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>. El sistema experimental que se modela es una reacción heterogénea sólido-gas. Se plantearon las siguientes reacciones estequiométricas:



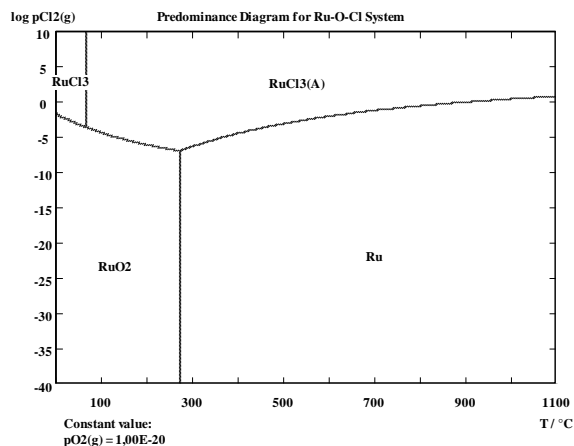
Se puede observar en el diagrama de Ellingham, Figura 3, que ninguna reacción es factible de llevarse a cabo en forma espontánea y que la ecuación 4 presenta el  $\Delta G^\circ$  menor en todo el rango de temperatura. Sin embargo, considerando que dicha reacción corresponde a la formación de un producto sólido, es esperable que su acumulación no favorezca el desplazamiento de la reacción en el sentido de los productos.



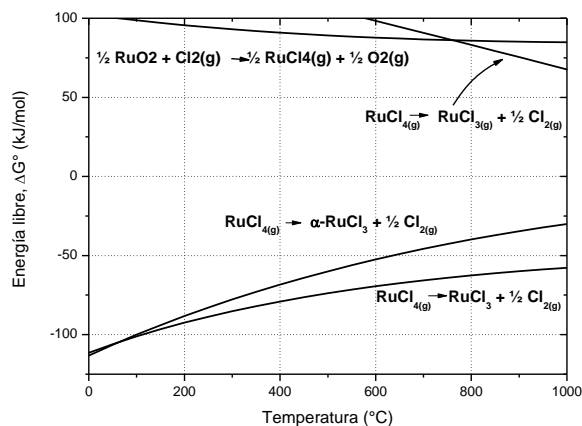
**Figura 3.** Diagrama de Ellingham para las reacciones de cloración del RuO<sub>2</sub>.

El diagrama de fases (Figura 4) indica que en ciertas condiciones de temperatura y presión parcial de Cl<sub>2</sub>, puede obtenerse la especie RuCl<sub>3</sub> en fase α.

De las reacciones que rinden productos gaseosos, la ecuación 3 presenta el menor  $\Delta G^\circ$ . En este caso el producto gaseoso es removido rápidamente por la corriente gaseosa favoreciendo el desplazamiento de la reacción en el sentido de los productos. El RuCl<sub>4</sub> en forma anhidro, no ha sido reportado en estado sólido, únicamente se ha podido aislar en forma de hidrato [14]. De acuerdo a las reacciones que se muestran en la Figura 5 al disminuir la temperatura sería factible que el RuCl<sub>4</sub> se descomponga en el tricloruro sólido en fase β.



**Figura 4.** Diagrama de fases para el sistema Ru-O-Cl.



**Figura 5.** Diagrama de Ellingham para reacciones de descomposición del  $\text{RuCl}_4$ .

### Identificación del producto de reacción

En las mediciones termogravimétricas que se presentan más adelante, se observa una pérdida de masa de la muestra conforme progresa la reacción, lo cual confirma la formación de productos gaseosos. Para identificar los productos, la reacción se llevó a cabo en un reactor tubular que permite

condensar y coleccionar los vapores formados durante la reacción.

En el análisis termodinámico no se consideró la formación de oxicluros de rutenio debido a que los datos termodinámicos necesarios para los cálculos de equilibrio no se encuentran reportados para dichos compuestos. Sin embargo no es posible en esta instancia descartar la formación de oxicluros durante las reacciones de cloración.

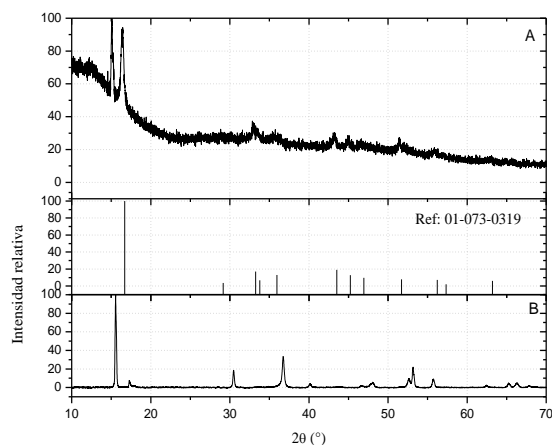
El producto de reacción obtenido es un condensado marrón oscuro y opaco. El mismo es inestable en condiciones ambientales ya que se hidroliza en contacto con la humedad ambiente y se oxida por acción del oxígeno atmosférico. Por esta razón es necesario trabajar en caja de guantes con atmósfera controlada. Se realizó difracción de rayos X utilizando un portamuestra especial para muestras higroscópicas construido en el laboratorio. En la Figura 6 (A) se presenta el difractograma obtenido. El fondo que se observa indica la presencia de material amorfo, el cual puede deberse a la inestabilidad de la muestra incluso en las condiciones utilizadas. A pesar de esto, se pudo identificar la presencia de  $\beta\text{-RuCl}_3$  Ref. Pat.: 01-073-0319, y de un pico (el más intenso), que no concuerda con ninguno de los cloruros ni con el  $\text{RuOCl}_2$  cuyos difractogramas se encuentran reportados en la base de datos, por lo que podría pertenecer a un oxicluro diferente para los cuales no se cuenta con patrones de difracción ni datos estructurales. En trabajos de investigación sobre catálisis empleando  $\text{RuO}_2$  como soporte se obtuvieron oxicluros superficiales que responden a la fórmula  $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_2$  [12]. La bibliografía hace mención también a los oxicluros  $\text{Ru}_2\text{OCl}_4$ ,  $\text{Ru}_2\text{OCl}_5$  y  $\text{Ru}_2\text{OCl}_6$  [14-16].

Hyde et. al. investigaron las diferencias entre las estructuras  $\alpha$  y  $\beta$  del  $\text{RuCl}_3$ . Ellos encontraron que la fase  $\beta$  es marron oscura,

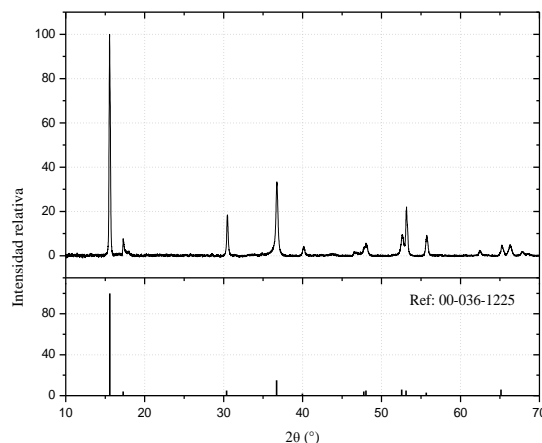


opaca e higroscópica, características que coinciden con la muestra obtenida en el presente trabajo. Algunas publicaciones hacen referencia a la obtención del  $\text{RuCl}_2$ , por reacción del Ru elemental con  $\text{Cl}_2$  o mezcla de  $\text{Cl}_2$  y CO. Sin embargo, tales resultados no son claros [17]. Steffen et. al. caracterizaron el  $\beta\text{-RuCl}_3$  como fuertemente higroscópico y de fácil disolución en agua y solventes orgánicos polares, mientras que el  $\alpha\text{-RuCl}_3$  es muy inerte respecto a la solubilidad en dichos solventes [18].

Dentro de caja de guantes, se colectó muestra del producto de cloración y se colocó en un crisol de silicio, el cual fue introducido nuevamente en un reactor tubular horizontal. Se realizó un tratamiento térmico a  $520^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{Cl}_{2(g)}$  durante 4 horas. Se obtuvo un sólido negro y estable en condiciones ambientales, y no se observó volatilización apreciable. Según la literatura, la forma  $\beta$  del  $\text{RuCl}_3$ , por calentamiento a  $450^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{Cl}_2$  se convierte a la fase  $\alpha$ , esta última tiene una apariencia de hojuelas negras muy lustrosas, y una estructura en capas [1]. La Figura 6 compara los difractogramas del producto de reacción antes (A) y después (B) del tratamiento térmico en atmósfera de cloro.

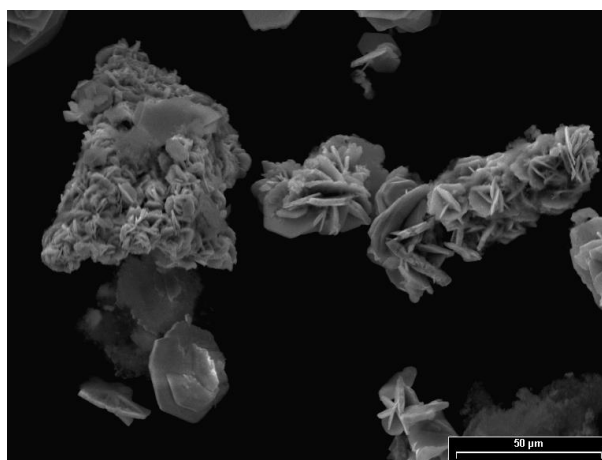


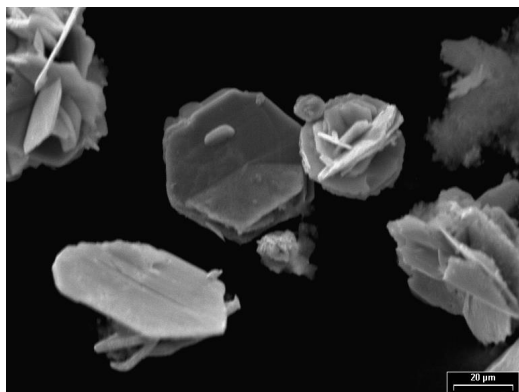
**Figura 6.** DRX: A) producto de cloración del  $\text{RuO}_2$ ; B) producto tratado térmicamente en atmósfera de  $\text{Cl}_2$ .



**Figura 7.** DRX del  $\alpha\text{-RuCl}_3$ .

Se muestran en la Figura 8 los cristales del  $\alpha\text{-RuCl}_3$ . Se pueden apreciar finas láminas de diferentes tamaños. En la imagen de la derecha se observan cristales hexagonales de un tamaño aproximado de  $50\ \mu\text{m}$ . Steffen et. al. obtuvieron la misma fase en forma de cristales simples, delgados y hexagonales por cloración del Ru. Los cristales obtenidos por dicha reacción eran de mayor tamaño ( $10\ \text{mm}$ ). Los mismos autores encontraron que la simetría de la celda unitaria es hexagonal y la estructura cristalina es del tipo  $\text{CdI}_2$  [18]. El sistema cristalográfico del patrón de difracción del  $\text{RuCl}_3$  que corresponde a la fase obtenida por nosotros no se encuentra reportado.

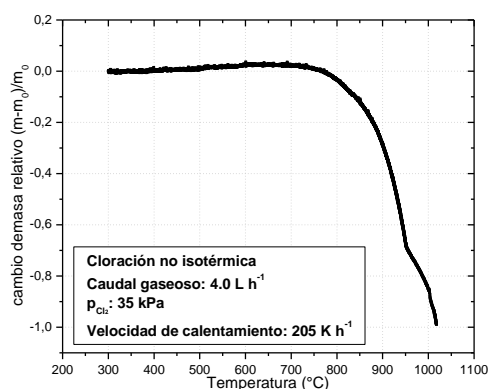




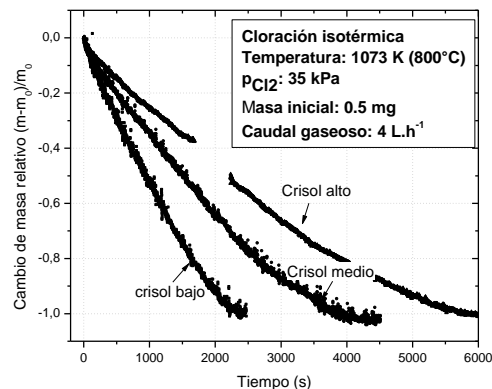
**Figura 8.** SEM, imágenes de cristales del  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>.

### Análisis termogravimétrico

La temperatura de inicio de la reacción de cloración del RuO<sub>2</sub> fue determinada por medición termogravimétrica (TG) no isotérmica. La Figura 9 muestra el cambio de masa relativo a la masa inicial de muestra en función de la temperatura. La reacción comienza a aproximadamente 710°C (983K) donde se observa el inicio de la pérdida de masa. El incremento en la masa relativa que se observa hasta que inicia la reacción se debe a las variaciones en la densidad de los gases como consecuencia del incremento de la temperatura.



**Figura 9.** TG no isotérmica, cloración del RuO<sub>2</sub>.



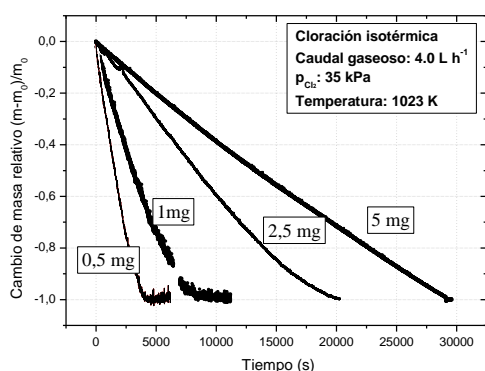
**Figura 10.** Curvas TG para la cloración del RuO<sub>2</sub> empleando crisoles de diferentes tamaños.

Para identificar las condiciones correspondientes a control químico de la velocidad de reacción, se evaluaron los efectos del caudal gaseoso, la geometría del crisol y la masa inicial de muestra sobre la velocidad de reacción medida. Para el caudal gaseoso se obtuvo que la velocidad de reacción ( $da/dt$ ) para temperaturas hasta 800°C, es independiente del caudal para valores mayores a 4 L.h<sup>-1</sup>.

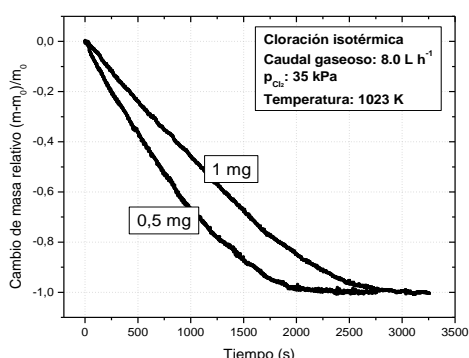
Sin embargo, tanto al disminuir la altura de pared de crisol (Figura 10) como la masa inicial de muestra (Figura 11) hasta los valores mínimos posibles en el sistema experimental utilizado no se consiguió independencia de la velocidad de reacción. Estos resultados indican que la transferencia de masa en fase gaseosa afecta la velocidad de reacción medida por lo que el parámetro cinético que se calcula (energía de activación) corresponde a un valor aparente y no al valor intrínseco de la reacción química.

En la Figura 10 se observa el efecto de la altura del crisol. Al disminuir la altura de pared se favorece la velocidad de transferencia del reactivo gaseoso a la superficie de la muestra (ya que disminuye el espesor de la capa límite fluidodinámica alrededor del crisol), de modo que el crisol bajo presenta la mayor tasa de conversión.

En la figura 11 se muestran las curvas TG para la cloración de diferentes masas iniciales de  $\text{RuO}_2$  empleando el crisol medio. Puede observarse un incremento en la velocidad de reacción con la disminución de la masa de muestra. Los valores de velocidad obtenidos para 1 y 0,5 mg de masa inicial difieren en un valor mayor al rango de ruido instrumental, por lo cual, dicha diferencia no puede despreciarse. En el caso del crisol bajo (Figura 12), también se observa un aumento de la velocidad (mayor a la dispersión experimental) al disminuir la masa hasta 0,5 mg. No es posible trabajar con masas iniciales menores a 0,5 mg ya que las mediciones no son reproducibles



**Figura 11.** Curvas TG para la cloración de masas entre 0,5 y 5 mg de  $\text{RuO}_2$  empleando el crisol medio.



**Figura 12.** Curvas TG para la cloración de 0,5 y 1 mg de  $\text{RuO}_2$  empleando el crisol bajo.

Se llevaron a cabo cloraciones isotérmicas entre 725 y 850°C, con 0,5 mg de masa inicial, un caudal de 4  $\text{L.h}^{-1}$  y presión parcial de  $\text{Cl}_2$  de 35 kPa. Los ensayos se realizaron con el crisol medio ya que presentaba mejor reproducibilidad en las mediciones.

Reacomodando la Ecuación 1, e integrando hasta diferentes valores de  $\alpha$  y los correspondientes valores de tiempo requeridos para llegar a dicho grado de conversión ( $t_\alpha$ ), se obtiene la energía de activación de la pendiente del gráfico de  $\ln t_\alpha$  vs  $T^{-1}$  [19].

$$\ln t_\alpha = \frac{E_a}{R \cdot T} + \ln A \quad (5)$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  la constante universal de los gases,  $A$  una constante y  $T$  la temperatura de reacción. En la Figura 13 se muestra el ajuste lineal de los datos para diferentes valores de  $\alpha$ .

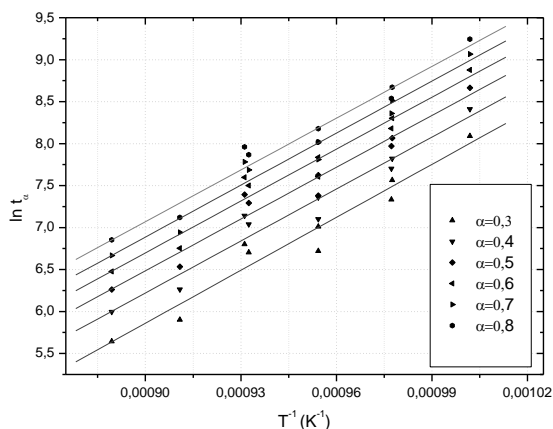
La Figura 14 muestra la energía de activación y el error de ajuste calculados para cada valor de  $\alpha$ . De estos resultados se calculó una energía de activación media de  $173 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Dado que la velocidad de reacción se encuentra influenciada por transferencia de masa en fase gaseosa y que todas las reacciones de cloración del óxido para las cuales se cuenta con datos termodinámicos presentan valores positivos de  $\Delta G^\circ$ , es decir constantes de equilibrio pequeñas, el valor de energía de activación aparente debería aproximarse al cambio de entalpía estándar de reacción [20].

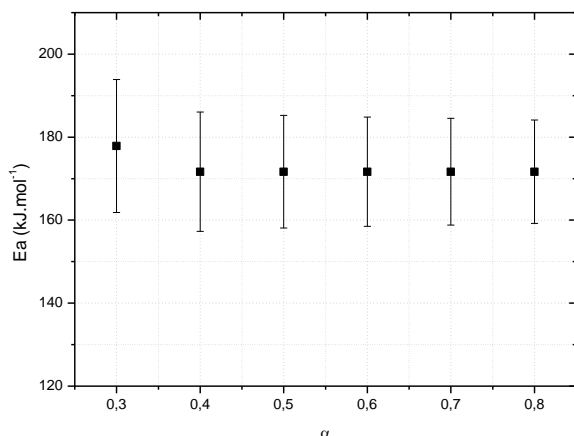
Sin embargo el valor obtenido no concuerda con los valores de cambio de entalpía de las ecuaciones 2 y 3 planteadas en la sección 3.2., esta diferencia podría deberse a que durante la cloración se estén formando también oxocloruros gaseosos cuyos datos



termodinámicos no se encuentran aún reportados.



**Figura 13.** Gráfico de  $\ln t_\alpha$  en función de  $T^{-1}$  para valores de  $\alpha$  de 0,3 a 0,8.



**Figura 14.** Gráfico de  $E_a$  para diferentes valores de  $\alpha$  con sus barras de error.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió la reacción de cloración de  $\text{RuO}_2$  cuya cinética y mecanismo no se encuentra reportada en la literatura.

Se determinó la temperatura de inicio de la reacción, asociada a la reactividad del óxido, en  $710^\circ\text{C}$ .

Se realizó un análisis termodinámico para determinar la factibilidad de la cloración y los productos de reacción esperados. Los productos de reacción obtenidos de las cloraciones a temperaturas entre  $725$  y  $850^\circ\text{C}$  son compuestos volátiles, por lo que fue necesario realizar experimentos en reactores que permitan la recolección de los productos condensados para su identificación. Dada la inestabilidad de los dichos condensados frente a la humedad y el oxígeno, fue necesario trabajar en condiciones de atmósfera controlada, lográndose identificar el  $\text{RuCl}_3$  como uno de los productos de reacción. La presencia de oxiclорuros no pudo ser confirmada hasta el momento. Por tratamiento térmico en atmósfera de cloro de los productos de reacción (mantenidos en condiciones de atmósfera controlada) se obtuvo la fase estable  $\alpha\text{-RuCl}_3$ . Se observaron cristales hexagonales de un tamaño de alrededor de  $50$  micrones. Se investigó la cinética de la reacción de cloración y se obtuvo un valor de energía de activación aparente de  $173 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Por tratarse de una reacción con constante de equilibrio pequeña y afectada por la transferencia de masa, este valor podría corresponder al  $\Delta H^\circ$  de la reacción de formación de oxiclорuros o una combinación de cloruros y oxiclорuros [20].

## REFERENCIAS

- [1] Chemistry of precious metals, S.A. Cotton, Blackie Academic and professional, An Imprint of Chapman & Hall. London (1997).
- [2] Surface chemistry of ruthenium dioxide, in heterogeneous catalysis and electrocatalysis: from fundamental to applied research, H. Over, Chem. Rev. 112 (2012) 3356–3426.
- [3] Catalytic decomposition of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  over supported ru catalysts, L. Ran, Z. Qin, Z. Wang, X.



- Wang, Q. Dai, *Catalysis Communications*, 37 (2013) 5-8.
- [4] Mechanism of HCl oxidation (Deacon process) over RuO<sub>2</sub>, N. López, J. Gómez-Segura, R.P. Marín, J. Pérez-Ramírez, *Journal of Catalysis*, 255 (2008) 29–39.
- [5] RuO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> coated titanium anodes obtained by the sol–gel procedure and their electrochemical behaviour in the chlorine evolution reaction, V.V. Panic, A. Dekanski, S.K. Milonjic, R.T. Atanasoski, B.Z. Nikolic, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 157 (1999), 269-274.
- [6] Simultaneous determination of chlorine and oxygen evolving at RuO<sub>2</sub>/Ti and RuO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>/Ti anodes by differential electrochemical mass spectroscopy”, T. Arikawa, Y. Murakami, Y. Takasu, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 511-516.
- [7] Synthesis and characterization of nanocrystalline RuO powders, S. Music, S. Popovic, M. Maljkovic, A. Saric, *Materials Letters*, 58 (2004) 1431–1436.
- [8] Solution-based binder-free synthetic approach of RuO<sub>2</sub> thin films for all solid state supercapacitors, D.P. Dubal, G.S. Gund, R. Holze, H.S. Jadhav, C.D. Lokhande, C.J. Park, *Electrochimica Acta*, 103 (2013) 103-109.
- [9] Ruthenium(III) chloride (RuCl<sub>3</sub>), J.T. Lowe, *Synlett*, 12 (2007) 1974-1975.
- [10] Alfa-RuCl<sub>3</sub>/polymer nanocomposites: the first group of intercalative nanocomposites with transition metal halides, L. Wang, M. Rocci-Lane, P. Brazis, C. R. Kannewurf, Y.I. Kim, W. Lee, J.H. Choy, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 6629-6640.
- [11] α-RuCl<sub>3</sub>: a new host for polymer intercalation. lamellar polymer/α-RuCl<sub>3</sub> nanocomposites, L. Wang, P. Brazis, M. Rocci, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, B. Claflin, G. Lucovsky, B. Claflin and G. Lucovsky, *MRS Proceedings*, 519 (1998) 257.
- [12] Transient mechanistic study of the gas-phase HCl oxidation to Cl<sub>2</sub> on bulk and supported RuO<sub>2</sub> catalysts, M.A.G. Hevia, A.P. Amrute, T. Schmidt, J. Pérez-Ramírez, *Journal of catalysis*, 276 (2010) 141-151.
- [13] Gas-solid reaction, J. Szeleky, J.W. Evans, H.Y. Shon, 1976, New York, Academic Press.
- [14] Química inorgánica avanzada, F.A. Cotton, G. Wilkinson, 1979, México, LIMUSA.
- [15] Metod for production of supported ruthenium and metod for production of chlorine, K. Seki, E. Niihama Shi, 2008, Patente N°: EP 1 958 693 A1.
- [16] Process for producing supported ruthenium and process for producing chlorine, K. Seki, J.P. Niihama 2010, Patente N°: US 7 858 065 B2.
- [17] α- and β- ruthenium trichloride, K.R. Hyde, E.W. Hooper, J. Waters, J.M. Fletcher, *Journal of the less-common metals*, 8 (1965) 428-434.
- [18] Intercalation reactions of ruthenium (III) chloride vi electron/ion transfer, R. Steffen, R. Schöllhorn, *Solid state ionics*, 22 (1986), 31-41.
- [19] Thermal analysis kinetics-problems, pitfalls and how to deal with them, J.H. Flynn, *Journal of Thermal Analysis*, 34 (1988), 367-381.
- [20] The effects of reactant starvation and mass transfer in the rate measurement of fluid–solid reactions with small equilibrium constants”, H.Y. Shon, *Chem. Ing. Sc.*, 59 (2004), 4361-4368.
- [21] The importance of convective mass transfer in the reduction of hematita, W.D. Hills, *Metall. Mat. Trans. B*, B9 (1978) 121-128.